

## 反応管における流速、温度および組成分布の間の関係について

|                    |                                                                                                        |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| その他（別言語等）<br>のタイトル | On the Relation between Temperature<br>Distribution and Yield on Flow Velocity in the<br>Reaction Tube |
| 著者                 | 進藤 益男                                                                                                  |
| 雑誌名                | 室蘭工業大学研究報告                                                                                             |
| 巻                  | 1                                                                                                      |
| 号                  | 1                                                                                                      |
| ページ                | 51-61                                                                                                  |
| 発行年                | 1950-06-05                                                                                             |
| URL                | <a href="http://hdl.handle.net/10258/2977">http://hdl.handle.net/10258/2977</a>                        |

# 反應管における流速、温度および 組成分布の間の關係について

進 藤 益 男

## On the Relation between Temperature Distribution and Yield on Flow Velocity in the Reaction Tube

Masuo Shindo

### Abstract

Firstly, supposing the reaction heat produced in the externally cooled reaction tube assuming the reaction of 1st order, the present investigator has tested the relation between temperature distribution and yield on flow velocity, taking into consideration the fact that thermal conductivity undergoes some change according to flow velocity and it is rather anisotropic in the turbulent stage.

Secondly, he has formulated the temperature distribution and conversion degree of the reaction gas mixture in the heat exchanger type reactor as the function of space velocity and inlet gas temperature. In case there is some change in flow velocity and inlet gas temperature, he has discussed how temperature distribution and yield changes, showing, for example, the working behavior of the synthetic ammonia reactor numerically analysed.

### § 1. 序 言

外部冷却式反應管の最高温度上昇と流速との關係については兒玉氏<sup>1)</sup>等の研究がある。管長が充分長ければ流速を上げるに従い最高温度上昇は高くなり、其の位置はより入口より奥になるという結果が述べられている。しかし此は流れの状態が層流の場合であつて、流れの方向の熱傳導度も流れに垂直な方向のものと同じであり、又其の値が流速によつて變らないと假定しての結果である。流れの状態は通常の操業状況では亂流であり、熱傳導度は分子運動論的なもの、觸媒充填層の場合の觸媒粒子間の輻射によるものの外に亂流による流體力學的混合運動によるものが加わってくる。亂流によるものは流れに垂直な方向のものの方が流れの方向のものより大であり、亂流における反應管の温度と流速の關係を追及するには、

1) 兒玉, 福井: 化學機械 12 (1948) p. 24.

兒玉, 福井, 川崎: 同上 12 (1948) p. 26,

熱傳導度の異方向性および其の値が、流速を大にするに従つて大となることを考慮しなければならない。本報告の前半は此の問題に關するものである。

反應管の流速、溫度、組成分布、收率の間の關係は反應管の化學工學的研究によつて本來の目標である。熱交換型反應管に對する從來の研究は、組成分布、發熱量（吸熱量）の分布を豫め場所の函數として假定し、溫度分布を求めるという進め方をしているので最も重要な流速と收率又は收量の關係に對して全然論及出來なかつた<sup>1)</sup>。本報告の後半では HARBER-BOSCH 法と同じ型の  $\text{NH}_3$  合成管について、 $\text{NH}_3$  合成速度に對し溫度、組成の函數として或る形を假定し、前記の問題に關する具體的な數値計算を行つてみたのである。

## § 2. 外部冷却式反應管における流速と最高溫度上昇との關係

半徑  $R$  の半無限長圓筒型反應管を考え半徑方向の座標は軸上より  $r$  軸方向の座標は入口より測つて  $l$  とする。比熱  $c$  密度  $\rho$  の反應物が速度  $v$  で軸方向に流れているものとし管壁における熱貫流率を  $U$ 、單位體積當りの反應速度（接觸反應であれば觸媒充填層單位體積當り）を  $\phi$ 、反應熱を  $q$  とする。 $v$  は觸媒充填層の場合は空管とした場合の見掛けのものとし、簡單のため組成變化によらず管中一定とする。流れに垂直な方向の熱傳導度を  $K$ 、流れの方向のものを  $K'$  とすれば、反應管内の溫度  $\theta$  の満足する基礎微分方程式は

$$K \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + K' \frac{\partial^2 \theta}{\partial l^2} - c \rho v \frac{\partial \theta}{\partial l} + q \phi = 0 \quad (1)$$

次に簡單のために  $\phi$  の形を、反應があたかも恒溫で一次的に進むと假定する。

$$\phi = (A)_0 k \exp \left( \frac{-kl}{v} \right) \quad (2)$$

$(A)_0$  は入口における反應物  $A$  の濃度、 $k$  は反應速度常數である。反應物の入口溫度を  $\theta_a$ 、反應管は外部より一定溫度  $\theta_0$  で冷却されているものとし境界條件を次の如く置く。

$$r = R \quad -K \frac{\partial \theta}{\partial r} = U(\theta - \theta_0) \quad (3)$$

$$l = 0 \quad \theta = \theta_a \quad (4)$$

さて

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{q(A)_0 k R^2}{K}, \quad \beta = \frac{k R}{v}, \quad \gamma = \frac{c \rho v R}{K}, \quad \delta = \frac{K'}{K} \\ h &= \frac{UR}{K}, \quad \frac{l}{R} = x, \quad \frac{r}{R} = y \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

1) 進藤：北大工業報，第 3 號，p. 97.

と置くと (1) (3) (4) は

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta}{\partial x} + \alpha e^{-\beta x} = 0 \quad (6)$$

$$y = 1.0 \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} + h(\theta - \theta_0) = 0 \quad (7)$$

$$x = 0 \quad \theta = \theta_a \quad (8)$$

以上は  $K$  と  $K'$  を區別し  $\delta$  なる記號を導入した以外は兒玉氏等の報告と同じ記號を使い参照に便にした。

$$\theta = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 \quad (9)$$

とし  $\theta_1$  は次の方程式を満足する如く定める。

$$\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta_1}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta_1}{\partial x} + \alpha e^{-\beta x} = 0 \quad (10)$$

$$y = 1.0, \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial y} + h\theta_1 = 0 \quad (11)$$

(10), (11) を解いた結果

$$x = 0, \quad \theta_1 = f(y) \quad (12)$$

となつたものとし  $\theta_2$  は次の如く定める。

$$\frac{\partial^2 \theta_2}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta_2}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta_2}{\partial x} = 0 \quad (13)$$

$$y = 1.0, \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial y} + h\theta_2 = 0 \quad (14)$$

$$x = 0, \quad \theta_2 = \theta_a - \theta_0 - f(y) \quad (15)$$

そう出来れば (9) の表わす  $\theta$  は (6), (7), (8) を満足する。

$$\varepsilon^2 = \beta(\beta\delta + \gamma) = \frac{k^2 R^2}{v^2} \delta + \frac{kc\rho R^2}{K} \quad (16)$$

とすれば  $\theta_1$  及び  $\theta_2$  は次の如くなる。

$$\theta_1 = \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{hJ_0(\varepsilon y)}{\varepsilon J_0'(\varepsilon) + hJ_0(\varepsilon)} - 1 \right\} e^{-\beta x} \quad (17)$$

$$\theta_2 = \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2) J_0(b_i)^2} \left\{ \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{hJ_0(b_i)}{(\varepsilon^2 - b_i^2)} - \left( \theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{b_i} J_0(b_i) \right\} J_0(b_i y) e^{a_i x} \quad (18)$$

ここに  $b_i$  は  $J_1, J_0$  を各々 1 次及び零次の Bessel 函数とし

$$bJ_1(b) - hJ_0(b) = 0 \quad (19)$$

なる方程式の  $i$  番目の正根であり  $a_i$  は

$$\delta a^2 - \gamma a - b_i^2 = 0 \quad (20)$$

の負根である。結局

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{hJ_0(\varepsilon y)}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right\} e^{-\beta y} + \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2)J(b_i)^2} \left\{ \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{hJ_0(b_i)}{(\varepsilon^2 - b_i^2)} + \left( \theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{b_i} J_1(b_i) \right\} J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (21)$$

或は

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{hJ_0(\varepsilon y)}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right\} e^{-\beta y} + \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2)J_1(b_i)} \left\{ \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{1}{(\varepsilon^2 - b_i^2)} + \left( \theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{b_i^2} \right\} J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (21)$$

今  $\theta_a = \theta_0 = 0$  と置くと  $\theta$  は管内と管外との温度差になる。管軸上  $y = 0$  の温度を  $\theta_s$  とすると

$$\begin{aligned} \theta_s &= \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \left( \frac{h}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right) e^{-\beta} + \sum_i \frac{2h\varepsilon^2}{(h^2 + b_i^2)(\varepsilon^2 - b_i^2)J_0(b_i)} e^{\alpha} \right\} \\ &= \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \left\{ \left( \frac{h}{hJ_0(\varepsilon) - \varepsilon J_1(\varepsilon)} - 1 \right) e^{-\beta} + \sum_i \frac{2h^2\varepsilon^2}{b_i(h^2 + b_i^2)(\varepsilon^2 - b_i^2)J(b_i)} e^{\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

(20)~(23) において  $K = K'$ , 即ち  $\delta = 1.0$  と置けば兒玉氏等の式と一致する。

もし

$$\varepsilon = b_n \quad (24)$$

ならば (21), (22) の中には形式上無限大になる項が出てくるが其等の項は相殺し次の如くなることが確かめられる。

$$\theta = \theta_0 - \frac{\alpha}{\varepsilon^2} e^{-\beta y} + \sum_i \frac{2b_i^2}{(h^2 + b_i^2)J_0(b_i)} \left( \theta_a - \theta_0 + \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \right) J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (24)$$

又もし發熱量が反応管内到る所均一であれば基礎方程式は (2), (1) における  $\exp\left(-\frac{kl}{v}\right)$  なる項の代りに 1.0 と置いたものと同形となり (10) に相當するものは次の如くなる。

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial \theta}{\partial x} + \alpha = 0 \quad (25)$$

此を前と同様に解けば

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha}{4} \left( \frac{2+h}{h} - y^2 \right) + \sum_i \frac{2h}{(h^2 + b_i^2)J_0(b_i)} \left\{ h(\theta_a - \theta_0) - \frac{\alpha}{b_i^2} \right\} J_0(b_i y) e^{\alpha x} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \theta_s &= \frac{\alpha}{4} \left( \frac{2+h}{h} \right) - \sum_i \frac{2h\alpha}{(h^2 + b_i^2)J_0(b_i)b_i^2} e^{\alpha} \\ &= \frac{\alpha}{4} \left( \frac{2+h}{h} \right) - \sum_i \frac{2h^2\alpha}{(h^2 + b_i^2)b_i^2 J_1(b_i)} e^{\alpha} \end{aligned} \quad (27)$$

(26), (27) において  $h \rightarrow \infty$  とすれば菅原氏等<sup>1)</sup> の式が得られる。

もとの問題に歸つて少し吟味してみよう。 $\delta$  は  $\varepsilon$  の値を決める (16) 右邊第一頂の中に入っているが  $v$  が大きくなると其の頂は小となり,  $\varepsilon$  は  $\delta$  に殆ど依らなくなる。又 (23) 等においては  $|a_i|$  の小なる頂が効いてくるが其の  $a_i$  を決める (20) 中の  $\delta a^2$  は小さく殆ど効いてない。そうであれば  $K'$  が 0 と異なる値を持つことは  $v$  が小さい場合にのみ重要であるということになる。

次に層流の場合は  $K = K'$  で  $v$  を大きくしても  $K$  の値は變らないから, 兒玉氏等<sup>2)</sup> の示すように  $v$  の増加に従い, 最高温度上昇は漸次上がり又最高温度になる位置はより入口より遠くなる。しかし亂流の状態では  $v$  が大となるに従い  $K$  が大となるから  $\varepsilon$  は小となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$  なる場合の (23) の括弧内第一頂は

$$\frac{\varepsilon^2}{4} \left( \frac{2+h}{h} \right)$$

に收斂する。そうすれば共通因数  $\frac{\alpha}{\varepsilon^2}$  を乗じ (23) の各頂はすべて  $\alpha$  に比例することになる。 $\alpha$  は  $K$  に逆比例するから  $v$  が大になるに従い最高温度上昇は大略  $K$  に逆比例して小さくなることが豫想される。ただしこれは  $v$  の  $U$  と  $K$  に對する影響が相殺され  $v$  によつて  $h$  が變らない場合か, 又は  $U$  が非常に大なるため (傳熱の抵抗が殆ど管内にある)  $h$  が大である場合である。實驗室で用いる小型の反應管の場合, すでに亂流の状態であるに拘らず  $v$  を大きくした場合最高温度上昇が増大することがしばしば經驗される。此は  $U$  が小さく (傳熱の抵抗が殆ど管外にある)  $h$  は小で, 其の上  $v$  を増しても管内の状態が變化するだけで  $U$  が變らない場合だからである。

(例 1) 例として兒玉氏等の與えたモノヴィニルアセチレンの水素添加によるブチレンの製造試験を取る。兒玉氏等は其の温度分布に對する實測結果を (23) において  $\delta = 1.0$  とした式を用い次の様な數値を使い近似的に表わし得た。

$$R = 0.0125, \quad k = 648, \quad v = 280$$

$$q = 60, \quad K = 0.2, \quad (A)_0 = 2.2, \quad c\rho = 0.27$$

單位は m, kg, hr, kcal, mol である。計算値は最高温度上昇は  $(\theta_z)_{\max} = 35.2$ , 最高温度の位置は  $(l)_{\max} = 0.10$  であり第一圖の (I) に此を示す。

さて此の場合の組成, 管壁温度, 充填物の大きさ  $d_k$  等は不明であるので  $Re \equiv \left( \frac{d_k v \rho}{\mu} \right)$  ははつきり分らないが

$$\rho = 0.27, \quad d_k = 0.005, \quad \mu = 0.1$$

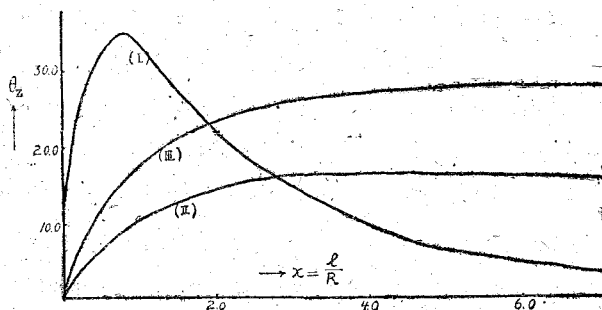
1) 菅原, 近藤: 日本機械學會論文集 No. 27, II (昭 16, 5月) p. 23.

2) 前出

とすれば  $(Re) \approx 4.0$  となる。CHILTON 等<sup>1)</sup> によれば充填層においては層流から亂流への移動は  $(Re)$  が 40 程度のところで起る。よつて此の場合の實驗狀況は層流であり、少しばかり  $v$  を増しても依然層流であり、最高温度上昇は上るであらう。今  $v$  を 10 倍して  $(Re)$  が 40.0 に達し完全に亂流の状態になつたとしてみる。亂流による熱傳導度  $\lambda_r$ <sup>2)</sup> は

$$\lambda_r = \lambda_0 g \left( \frac{d_k}{d} \right) \left( \frac{Re}{1000} \right)^{0.83}$$

$\lambda_0$  は通常の分子運動による熱傳導度で今は 0.2 である。 $d$  はここの記號の  $R$ ,  $g \left( \frac{d_k}{d} \right)$  は  $\frac{d_k}{d}$  の或る定まつている函数である。此の表式から大體の値を推定すれば  $\lambda_r \approx 0.27$  となる。輻射によるものは無視し  $K = 0.2 + 0.27 = 0.47$ ,  $K' = 0.2$  とし、先ず  $h$  は  $U$  及び  $K$  に對する  $v$  の影響が相殺され不變として  $\theta_z$  の分布を計算してみると第 1 圖 (II) の如くなり  $(\theta_z)_{\max} = 16.5$ ,  $(l)_{\max} = 0.50$  となる。 $(\theta_z)_{\max}$  を (I) と比較すれば大略  $K$  に逆比例した値となつてゐる。 $v$  を更に増せば本文で述べたように  $(\theta_z)_{\max}$  は  $K$  に逆比例して益々小さくな



第 1 圖

る。次に  $v$  によつて  $K$  のみが増加して  $U$  は前のまま、即ち  $h$  が小さくなるとして計算すれば第 1 圖 (III) の如くなり  $(\theta_z)_{\max} = 28.6$ ,  $(l)_{\max} = 0.72$  となり最高温度上昇は (I) の場合よりやや小さくなつてゐる。此の場合は  $U$  が  $K$  に比べて比較的大きく  $h$  が相當大きい場合である。

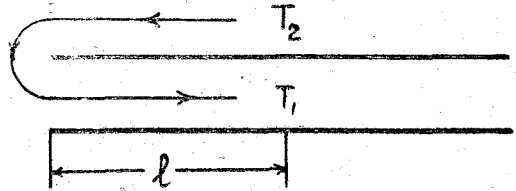
### § 3. 内部熱交換式反應管における流速と温度、收率の關係

第 2 圖のような、反應物は低温度で反應層の外部を流れて此を冷却しつつ自身の温度を高め、然る後流れの方向を逆轉し反應層内に入る最も簡単な形式を考える。反應層の入口より測つた座標を  $l$  とし、流れの方向に直角な斷面は  $l$  によつて異ならないとする。又例えば反應層が圓筒型であれば温度および組成は  $l$  のみならず管軸よりの距離にも依存するが、こ

1) CHILTON & COLBURN: Ind. Eng. Chem., 23 (1931) p. 913.

2) 進藤: 前出

こでは簡單のため反應層内の温度  $T_1$ , 外側流體の温度  $T_2$ , 反應物の組成は  $l$  のみに依存するものとする。反應による發生熱量を  $l$  の函数として (2) と同様に假定した小西氏等<sup>1)</sup>の研究があるが, ここでは反應速度を全壓, 組成, 温度の函数として知つて置いて此を基礎として流速と温度上昇との關係のみならず最も重要な目標である収量との關係をも



第 2 圖

追求しようとするのである。簡單のため反應は一つとする。

$N_i$ : 流れの方向に垂直な反應層單位斷面を單位時間に通過する  $i$  なる化學種の kg-mol 數。kg-mol/m<sup>2</sup>·hr

$N'_i$ : 同じく外側流動層に對するもの。此は  $l$  によらず一定である。

$C_i$ :  $i$  なる化學種の kg-mol 熱容量。

$A$ : 流れの方向に垂直な反應層總斷面積。m<sup>2</sup>

$B$ : 同じく外側流動層に對するもの。

$V$ : 反應層單位體積當りの 1 なる生成物の生成速度。kg-mol/m<sup>3</sup>·hr

$Q$ : 1 なる生成物 1 kg-mol 當りの反應熱。Kcal/kg-mol

$U$ : 熱貫流率。Kcal/m<sup>2</sup>·hr·°C

$F$ : 全熱交換面積。m<sup>2</sup>

$L$ : 反應層の長さ。m

$C_i$  は温度によつて  $N_i$  は  $l$  によつて變るが簡單のため  $\sum_i C_i N_i$ ,  $\sum_i C_i N'_i$  は  $l$  に依らないとする。又亂流で流れの方向の傳熱を無視し得るとすれば

$$\frac{dN_i}{dl} = V \quad (23)$$

$$A \sum_i C_i N_i \frac{dT_1}{dl} = AVQ - \frac{FU}{L} (T_1 - T_2) \quad (29)$$

$$-B \sum_i C_i N'_i \frac{dT_2}{dl} = \frac{FU}{L} (T_1 - T_2) \quad (30)$$

今 0 なる添字で  $l=0$  の所の値とし

$$N_i = \sum_i N_i \quad \frac{N_i}{N_0} = y_i \quad (31)$$

とすれば (28) の代りに

$$\frac{dy_i}{dl} = \frac{V}{N_0} \quad (32)$$

1) 小西: 戰時研究。



$$N_0(y_1 - y_{1,0}) = \int_0^l V dl \quad (33)$$

(29) と (30) を邊々相加え積分して (33) を使えば

$$\begin{aligned} A \sum_i C_i N_i (T_1 - T_{1,0}) - B \sum_i C_i N_i' (T_2 - T_{2,0}) \\ = A Q \int_0^l V dl = A Q N_0 (y_1 - y_{1,0}) \end{aligned} \quad (34)$$

即ち  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $N_1$  (或は  $y_1$ ) の間には一つの関係があり (28), (29), (30) なる三元方程式は二元になし得る。此等の三元或は二元聯立一階常微分方程式は  $V$  が  $T_1$ ,  $N_i$  等の複雑な函数なので非線型であり解に対する簡単な表式は得られない。しかし其の中に含まれている常数が具體的に與えられるか、 $V$ , 其のものの數値が與えられれば數値積分法 (例えば RUNGE-KUTTA の方法) で具體的に解くことが出来る。

實例をあげる前に定性的考察をなして置く。

$$A \sum_i C_i N_i \rightleftharpoons B C_i N_i' \rightleftharpoons A N_0 \bar{C}$$

としてみると

$$\frac{dT_1}{dl} = \frac{VQ}{N_0 \bar{C}} - \frac{FU}{AL} \frac{1}{N_0 \bar{C}} (T_1 - T_2) \quad (35)$$

$$\frac{dT_2}{dl} = - \frac{FU}{AL} \frac{1}{N_0 \bar{C}} (T_1 - T_2) \quad (36)$$

$U$  は流速の従つて又  $N_0$  の 0.8~0.9 乗に比例すると見做し得るから  $U/N_0 \bar{C}$  は  $N_0$  を増すに従つて減少する傾向にある。故に

a)  $A$ ,  $L$ ,  $F$  を一定にして置き  $N_0$  を従つて又空間速度を増せば  $y_1$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  等の  $l$  に對する傾きは少くとも  $l=0$  のところでは小さくさる。全體として其の分布は平均値からのへだたりが小さくなり  $l$  に對する分布曲線は平らになる。

b) 貫流率  $U$  を大にするようにすれば (例えば  $B$  を小さくして) 反應層の後半で  $T_1$ ,  $T_2$  が全體として下りかならずしも有利になるとは限らない。

c) 空間速度, 反應層の體積  $AL$  を (接觸反應であれば觸媒量を) 一定にし反應管の形を變える場合に對しては, (32) より定性的に直に  $y_1$  の全變化に對して何等言うことは出来ない。<sup>1)</sup>  $U$  は  $A$ ,  $B$ ,  $N_0$  に依るから  $T_1$  の分布が  $y_1$  の變化其の他に對して最も有利となるように  $FU/(AL)(N_0 \bar{C})$  がきまる如く  $A$ ,  $B$ ,  $F$  の値を吟味選擇しなければならない。此の場合  $A$  を一定にしても觸媒充填管の數を増して  $F$  を大きくすることが出来る。熱傳達率は管徑とか相當直徑を小さくすれば大きくなるから (質量速度を一定にして置けば)  $U$  は大になる。結局  $FU$  は大となる。 $FU$  が大きくなつても  $U$  を大きくした場合と同様に反應層の後半の

1) 入口溫度を固定して  $L$  を大にした場合全體として溫度が下ることになる。

温度が下りすぎればかならずしも有利でない。

(例 2) HARBER-BOSCH 法による  $\text{NH}_3$  合成の 1 例<sup>1)</sup>を見ると、温度は反應初期 550~600°C, 反應終期 470~510°C, 觸媒量 615 l, 空間速度 18,000~26,000, 操業壓力 300 Atm, 合成管の大きさは外徑 660, 内徑 500 高さ 12,000 mm.  $\text{NH}_3$  濃度は合成前 1.5~2%, 合成後 8~12% となつてゐる。合成管の高さの中反應層の長さは 7.5 m 程度であらう。温度とか  $\text{NH}_3$  の出口濃度が大略上記の値になるように反應速度  $V$  の形を假定し、次に流速或は反應層入口温度を變えた場合、其が温度分布、收量にどう影響してくるか實算してみる。

合成管の寸法は詳細に分らないが小西氏の研究に出ているものなどを参照し觸媒充填管は内徑 50, 外徑 60, 長さ 7,460 mm のもの 48 本; 其の中 18 本は月型の斷面を持つとする。觸媒充填管を其の中に入れている圓筒管の内徑は 440 mm, 中央に 100 mm の管があるとす。結局

$$A = 0.9825 \text{ m}^2, \quad F = 56.25 \text{ m}^2, \quad L = 7.46 \text{ m}$$

觸媒充填層體積 615 l,  $B = 0.0480 \text{ m}^3$ , 相當直徑 = 0.022 m とする。空間速度は入口ガスについて 22,000, 従つてガス送入量は 604 kg-mol/hr, 入口の  $\text{NH}_3$  は 1.75% 即ち 10.58 kg-mol/hr, 入口温度 540°C とする。 $C_i$  は常壓の値に高壓に對する補正を加え次の如く假定する。但し觸媒層平均温度は 550°C, 外側流體平均温度は 490°C と見做し、此の二つの温度におけるもので代用する。

|               | $C_{\text{NH}_3}$ | $C_{\text{N}_2}$ | $C_{\text{H}_2}$ |
|---------------|-------------------|------------------|------------------|
| 觸 媒 層 (550°C) | 14.03             | 7.26             | 7.09             |
| 外 側 (490°C)   | 14.06             | 7.28             | 7.09             |

次に  $V$  は次の諸點を考慮してきめる。二重に助觸された Fe 觸媒による  $\text{NH}_3$  合成速度は EMMETT 等の報告している實測値を著者が解折したところによると 475°C では高壓になるに従い  $P$  に比例する形式より  $P^2$  に比例する形式へ移る<sup>2)</sup>。又 370~450°C 33.3~100 Atm の實測値を検討したところによると温度を上げるに従い  $P^n$  に比例するとすると  $n$  なる指數が大きくなる (400°C では  $n = 1.0$  である)<sup>3)</sup>。よつて  $P = 300$ , 反應層平均温度 550°C 程度とし  $P^2$  に比例する速度表式を假定する。活性化エネルギーは LARSON 等の 31.6 Atm, 420°C 及び 450°C の實驗より推定した値 21.6 Kcal を参照し<sup>4)</sup> 25 Kcal とする。結局

$$V_i = 2.85 \times 10^3 \exp \left( \frac{-25,000}{RT} \right) \left\{ \frac{P^2(1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_P} P(1-x) \right\}, \text{ kg-mol/m}^3 \cdot \text{hr.}$$

1) 柴田：硫安工業の概要 p. 23.

2) 進藤：北大工彙報 第 3 號 p. 136.

3) "：本集に同時登載, p. 71.

4) 本頁 2) と同じ.

とする。 $x$  は  $\text{NH}_3$  のモル分率,  $K_p$  は平衡恒数で  $T$  の函数であり LARSON 等の式より計算する。 $Q$  は 300 Atm.  $500^\circ\text{C}$  及び  $600^\circ\text{C}$  の  $K_p$  の値より  $13.01 \times 10^3$  Kcal/kg-mol とする。前式は  $475^\circ\text{C}$  以下におけると同様正反応が  $1/x$  に比例するとしている。即ち  $\text{NH}_3$  が活性點を殆ど占有していると假定した式であるが  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の高温になると或はそうでなくなるかも知れない。

次に  $U$  の値であるが此を推定するには先ず混合ガスの熱傳導度  $\lambda$ , 粘性係数  $\mu$  を推定しなければならないが今のところ困難である。75%  $\text{H}_2$ , 25%  $\text{N}_2$  に対する低温における實測値より適當に Sutherland 常数を定め  $\lambda_{55^\circ\text{C}} = 0.175$ ,  $\lambda_{400^\circ\text{C}} = 0.167$  Kcal/m $\cdot$ hr $\cdot$  $^\circ\text{C}$ ,  $\mu_{55^\circ\text{C}} = 0.101$ ,  $\mu_{400^\circ\text{C}} = 0.096$ , kg/m $\cdot$ hr としてみて (高壓に対する補正は還元溫度  $T_r$  が大であるため無視した) 前報告<sup>1)</sup> で述べた實驗式より反應層と管壁との間の熱達率を出してみると 1909 Kcal/m $^2$ ·hr $\cdot$  $^\circ\text{C}$  となる。亂流によるものと輻射による熱傳導度を比較してみると後者は前者の  $1/100$  程度である。管外熱傳達率は相當直徑等より推定すると 427 となる。管材料の  $\lambda$  を 20.0 とすると  $U = 370$  となる。此の値を用いて計算すると反應層の後半で  $T_1, T_2$  が全體として著しく下り過ぎ實際の状況を説明し得ない。ここでは

$$U = 144.4 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

とする。

次に (31) の  $N_0$  は  $l = 0$  の値であるが  $l = 0$  で既に  $\text{NH}_3$  は 1.75% 含まれているので, 1.75% の  $\text{NH}_3$  が全部  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  に分解していると考えた場合の總モル數を改めて  $N_0$  とする。(32) はやはり成立し, 且

$$y_1 = \frac{x}{1+x}$$

であるから<sup>2)</sup> (28) 或は (32) の代りに

$$\frac{dx}{dl} = \frac{(1+x)^2}{N_0} V \quad (37)$$

$$A \sum_i C_i N_i \rightleftharpoons B \sum_i C_i N_i' = 4382 \text{ Kcal/hr}$$

となるから (37), (35), (36) を Runge-Kutta の方法で數值的に解くと第3圖(I) の如く  $T_1, T_2$   $x$  對  $l$  の關係が得られる。反應層溫度  $T_1$  の最高値は  $598^\circ\text{C}$   $x$  の出口の値  $x_e = 0.1018$  となっている。 $AN_0 = 615$  kg-mol/hr で入口の  $x$  は 0.0175 であるから入口の量を差引き  $\text{NH}_3$  の收量は 46.2 kg-mol/hr となる。

同様な計算を入口の流速即ち  $N_0$  を 20% 減少して行つてみる。 $U$  は流速の 0.83 乗に

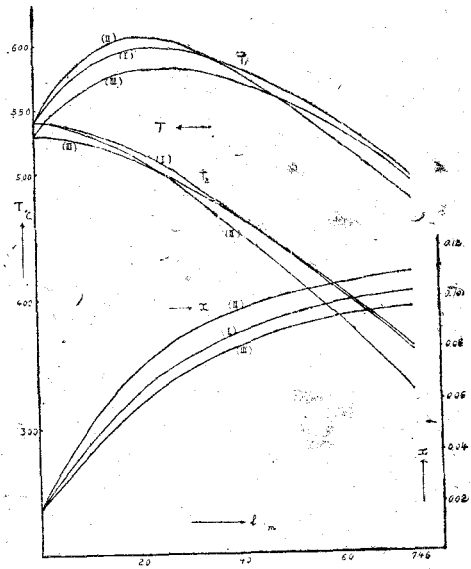
1) 進藤: 北大工彙報 第3號, p. 97.

2) 同上 p. 136.

比例するものとし  $U = 144.4 \times \left( \frac{80}{100} \right)^{0.83}$  とし他の數値は前のままとすれば計算結果は第三圖 (II) の如くなり最高温度は  $607^{\circ}\text{C}$ ,  $x_e = 0.1095$ ,  $\text{NH}_3$  の收量は  $40.1 \text{ kg-mol/hr}$  となる。即ち流速増加による反應物の送入, 循環による動力の増加等が許されるならば (II) の狀況では流速を増せば收量は増すのである。

次に流速は (I) と同じとし入口温度を  $10^{\circ}\text{C}$  下げてみると第三圖 (III) の如くなり  $x_e = 0.09607$ , 收量は  $43.3 \text{ kg-mol/hr}$  となり (III) の狀況では觸媒の壽命, 反應管の耐久等の點よりまだ温度を上げてよいならばそうした方が收量は大きくなる。

なお (I) と (II) の温度分布を比較してみると流速大である (I) の方が温度變化の範圍が狭くなり曲線が平らになつてゐる。



第 3 圖

#### § 4. 要 約

先ず外部冷却式反應管に對して反應による發生熱量を一次反應型と假定し, 亂流の場合は熱傳導度が流速によつて變ることおよび異方向性を持つことを考慮し, 流速と温度分布の關係を吟味した。次に内部熱交換型反應管に對し反應速度を温度, 組成の函數として表わし, 流速, 入口温度を變えた場合, 温度分布および收率が如何に變るかを論じ,  $\text{NN}_3$  合成管の具體的數値計算例を示した。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。(昭和 24 年 7 月, 日本化學會北海道大會講演)

(昭和 24 年 11 月 10 日受付)